



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 19 226 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
G 01 N 31/22
G 01 N 21/77

②1 Aktenzeichen: 196 19 226.9
②2 Anmeldetag: 13. 5. 96
④3 Offenlegungstag: 20. 11. 97

DE 196 19 226 A 1

⑦1 Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦2 Erfinder:
Lupo, Donald, Dr., 60316 Frankfurt, DE; Appel,
Gunther, Dipl.-Ing., 65795 Hattersheim, DE; Cabrera,
Ivan, Dr., 63303 Dreieich, DE; Scheunemann, Ude,
Dr., 46147 Oberhausen, DE; Schönfeld, Axel, Dr.,
65207 Wiesbaden, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:
DE 40 01 031 A1
US 48 59 607
Chemical Abstracts, Vol. 102, 1985, Nr. 1454n;
Chemical Abstracts, Vol. 113, 1190, Nr. 144293x;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Sensorelement und Sensor zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen

⑤7 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens einen Farbstoff enthält, der konjugierte Doppelbindungen aufweist und der in einer Polymerschicht enthalten ist, die mindestens ein Polymer aufweist, einen Sensor, der mindestens ein solches Sensorelement enthält, sowie ein Verfahren zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen.

DE 196 19 226 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09. 97 702 047/81

12/23

Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen sowie einen Sensor, der mindestens eines dieser Sensorelemente enthält.

Es ist bekannt, daß Leitfähigkeitssensoren auf SnO_2 -Basis zum Nachweis von Ozon verwendet werden können, wie z. B. in der EP-A-0 311 439 offenbart. Hierbei ändert sich durch Chemisorption des Ozons an der SnO_2 -Oberfläche der elektrische Widerstand. Von Nachteil bei dieser Analysenmethode ist die Querempfindlichkeit gegenüber fast allen oxidativen Gasen, sowie die starke Temperaturempfindlichkeit dieser Sensoren, die extra auf ca. 400°C temperiert werden müssen.

Bekannt ist auch, daß Ozon aufgrund seiner Absorption bei 253,7 nm spektroskopisch bestimmt werden kann (VDI-Richtlinie: VDI 2468; VDI-Handbuch, Reinhaltung der Luft, Band 5). Von Nachteil bei dieser Analysenmethode ist die Querempfindlichkeit gegenüber Kohlenwasserstoffen, die auch in diesem Frequenzbereich absorbieren. Daher ist es üblich, in einer parallelen Messung in einem zweiten Meßkanal eine sogenannte Nullluft-Messung, d. h. eine Absorptionsmessung an einer ansonsten gleichen Gasprobe, welche selektiv nur von dem Ozon befreit wurde, durchzuführen. Mit Hilfe dieser Referenzmessung kann der Anteil der querempfindlichen Gase bestimmt und eliminiert werden. Aufgrund der Notwendigkeit, immer eine Referenzmessung durchführen zu müssen, ist ein solches Meßgerät aufwendig, teuer, empfindlich und voluminös.

Ferner ist bekannt, daß bei der Reaktion von Ozon mit geeignet präparierten Oberflächen schwache Leuchterscheinungen (Chemilumineszenzen) auftreten (Journal of Atmospheric Chemistry, 14, 73–84, 1992; PTB-Mitteilungen, 103, 324–328, 1993). Dieses Meßprinzip zeigt eine gute Auflösung. Von Nachteil ist aber, daß ein sehr empfindlicher Photomultiplier sowie eine Hochspannungsquelle und eine Proben temperierung notwendig sind.

Aus der EP-A-0 665 427 ist bekannt, daß Ozon gravimetrisch bestimmt werden kann, in dem es an einer auf einem Schwingquarz befindlichen Polymerschicht selektiv gebunden wird. Die Adsorption bewirkt eine Massenzunahme, die durch Änderung der Resonanzfrequenz des Schwingquarzes gemessen werden kann. Einer der Nachteile dieser Methode ist die Empfindlichkeit gegenüber äußeren Störeinflüssen, insbesondere mechanischen Erschütterungen.

Aus der DE-A-12 62 638 ist bekannt, daß Ozon kolorimetrisch mit einem Sulfophthaleinfarbstoff nachgewiesen werden kann. Von Nachteil bei diesem Meß-System ist, daß das Sulfophthalein nur in seiner alkalischen Form wirksam ist, d. h. daß saure ozonhaltige Luft nicht nachgewiesen werden kann, daß der Farbstoff auf einem Pulver (zum Beispiel Kieselgel) imprägniert werden muß, und daß eine Konzentrationsbestimmung nur über den Vergleich mit einer kalibrierten Farbskala möglich ist. Außerdem altert dieses System auch schon an Luft, so daß es zwischen den Messungen mit Schutzgas gefüllt werden muß.

Weiterhin kann Ozon kolorimetrisch in einer Indigo Farbstoffe (Tekh. Misul (1988), 25(2), 59–60) bzw. Acid Chrome Violet K (Ozone: Sci. Eng. (1989), 11(2), 209–15) enthaltenden Lösung bestimmt werden. Von Nachteil ist hier, daß die Messungen in flüssigem Medium durchgeführt werden müssen, was die Geräte aufwendig in der Handhabung macht. Außerdem zeigen diese Systeme eine starke Querempfindlichkeit gegen-

über anderen Verunreinigungen des Lösungsmittels.

Auch ist bekannt, daß Ozon mit olefinischen Doppelbindungen leicht reagiert. Bei dieser Reaktion bilden sich sogenannte Ozonide, die nach einer reduktiven Spaltung in Aldehyde bzw. Ketone überführt werden können. Die Reaktion wird in der analytischen organischen Chemie zum Nachweis von Olefinen angewandt (siehe z. B. Organikum, 16. Aufl., S. 262).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein neues, einfaches, sensitives, preiswertes und kompaktes Sensorelement sowie einen Sensor zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen bereitzustellen, die nicht die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Sensorelement zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es mindestens einen Farbstoff (Chromophor), vorzugsweise in fester Form, enthält, der konjugierte Doppelbindungen aufweist und der in einer Polymerschicht enthalten ist, die mindestens ein Polymer aufweist, wobei vorzugsweise mindestens eine der konjugierten Doppelbindungen olefinisch ist.

Der besondere Vorteil der farbstoffhaltigen Polymere gegenüber z. B. reinen Farbstoffen liegt darin, daß die Empfindlichkeit gegenüber Ozoneinwirkung verbessert bzw. den Erfordernissen angepaßt werden kann. Es wurde nämlich gefunden, daß es durch Einbringen des Farbstoffes in Polymere möglich ist, Schichten herzustellen, die einerseits genügend hohe Farbstoffmengen enthalten und andererseits die notwendige Permeabilität für Ozon besitzen, so daß die Farbstoffmoleküle innerhalb der Schicht vom Ozon erreicht werden können.

Ein weiterer Vorteil von Farbstoff enthaltenden Polymeren gegenüber z. B. reinen Farbstoffen besteht darin, daß sie sich in der Regel besser verarbeiten lassen. Dies ist ein großer Vorteil, wenn spezielle empfindliche Auslesemethoden eingesetzt werden sollen, die besondere Anforderungen an eine farbstoffhaltige Schicht stellen, wie z. B. spezielle geometrische Formen, eine genau einzuhaltende Schichtdicke, Gleichmäßigkeit, Abwesenheit von Lichtstreucentren und Transparenz.

Der erfindungsgemäße Sensor enthält mindestens ein erfindungsgemäßes Sensorelement und mindestens ein Auslesungssystem, in das (die) mindestens ein Sensorelement integriert wird.

Im Sinne der Erfindung sind Farbstoff enthaltende Polymere solche Polymere, bei denen eine Farbstoffgruppe als Seitengruppe an eine Polymerkette angebunden ist oder sich in der Hauptkette des Polymeren befindet. Der Farbstoff kann aber auch in einem Polymeren oder in einer Polymermischung dispergiert oder gelöst sein.

Durch den Einsatz von farbstoffhaltigen Polymeren, bzw. von in eine Polymermatrix dispergierten oder gelösten Farbstoffen ist es gelungen, die Nachteile der bekannten Nachweissysteme für Ozon auszuschalten und die gewünschten Eigenschaften, wie z. B. hohe Auflösung und Selektivität, zu erhalten, wodurch Detektoren zum quantitativen Nachweis von Ozon zur Verfügung gestellt werden.

Die Wahl des geeigneten Polymeren bzw. der Polymermischung richtet sich nach den speziellen Anforderungen. Die Auswahlkriterien ergeben sich z. B. aus der geforderten Löslichkeit des eingesetzten Farbstoffes im Polymeren, aus der erforderlichen Permeabilität für Ozon, oder auch aus der gewünschten Temperaturstabilität, der mechanischen Festigkeit und aus den erforderlichen optischen Eigenschaften.

Die farbstoffhaltigen Polymere verändern in Gegenwart von Ozon ihre optischen Eigenschaften und ermöglichen einfach durch die Messung dieser Veränderungen eine quantitative Bestimmung von Ozon.

Bei Verwendung von Farbstoff enthaltenden Polymeren können auch Mischungen von diesen mit weiteren Polymeren, die nicht zwingend auch ein Chromophor enthalten, verwendet werden. Hierdurch ist es zum Beispiel möglich, die Absorbanz des Systems sowie dessen mechanische und elastische Eigenschaften und den Kristallisationsgrad sowie die Permeationseigenschaften gezielt zu beeinflussen.

Beispiele für besonders geeignete Polymere sind Polyimide, Polysiloxane, Polyester, Polyacrylate, Polymethacrylate und Polyolefine. Die Erfindung ist aber nicht auf diese Polymere beschränkt. Im allgemeinen sind Polymere geeignet, die ein mittleres Molekulargewicht von 500 bis 5 000 000, vorzugsweise 10 000 bis 500 000, insbesondere 10 000 bis 200 000, aufweisen.

Je nach Ausführungsform kann es vorteilhaft sein, zu dem farbstoffhaltigen Polymer Weichmacher hinzuzufügen, um die mechanischen Eigenschaften und das Permeationsverhalten zu verbessern oder aber auch um die Löslichkeit des Farbstoffes in dem Polymeren zu verbessern, für den Fall, daß der Farbstoff durch Lösung in das Polymere eingebracht wird. Als Weichmacher eignen sich alle bei Kunststoffen verwendeten Weichmacher, wie z. B. Phthalate und Kresole, deren Dampfdruck genügend niedrig ist, so daß kein nennenswertes Ausdampfen aus dem Polymeren auftritt, und deren Löslichkeit die Polymereigenschaften positiv beeinflussen kann.

Als Farbstoffe werden bevorzugt Stilben oder Stilbenderivate, Phenylvinylheterozyklen, Vinylidiheterozyklen, Polyensysteme wie z. B. oligomere α -Phenyl-Polyene, oligomere α - ω -Diphenylpolyene, oligomere Phenylvinylene, Acetylsysteme wie z. B. Diphenylacetylen, Azoverbindungen, Hydrazone oder Mischungen daraus eingesetzt, wobei Stilben oder Stilbenderivate besonders bevorzugt sind.

Im allgemeinen sind Farbstoffe geeignet, deren Absorptionsmaximum im Bereich von 300 nm bis 1 200 nm, vorzugsweise von 350 nm bis 700 nm, insbesondere von 400 nm bis 500 nm, liegt.

Ein bevorzugtes Sensorelement enthält das farbstoffhaltige Polymere als einen seiner Bestandteile oder besteht sogar vollständig daraus. Die Form des Polymeren und die Art der gegebenenfalls eingesetzten weiteren Bestandteile richten sich unter anderem danach, auf welche Weise die Änderung der optischen Eigenschaften unter Ozoneinwirkung gemessen werden soll.

Das Sensorelement kann vollständig aus dem farbstoffhaltigen Polymeren bestehen, wenn daraus beispielsweise ein für der Einsatzzweck geeigneter Formkörper, z. B. ein Film, eine Faser oder ein Körper mit anderer geeigneter geometrischer Form hergestellt wird. Hierfür geeignete Herstellungsverfahren sind dem Fachmann prinzipiell bekannt. Eingesetzt werden können beispielsweise Gießverfahren aus Lösung, Spritzguß, Extrusion und Spinnverfahren.

Im Fall, daß das farbstoffhaltige Polymer Bestandteil des Sensorelementes ist, sind ein oder mehrere weitere Bestandteile vorhanden, wobei als weitere Bestandteile insbesondere Trägermaterialien für das farbstoffhaltige Polymere zu nennen sind. Als Träger kommen beispielsweise Platten, Folien, Fasern oder andersartig geformte Körper in Frage. Diese können aus Glas, Kunststoff, Metall und/oder anderen transparenten, reflektierenden

oder lichtstreuenden Trägermaterialien bestehen. In manchen Fällen kann es vorteilhaft sein, die Träger mit dielektrischen Schichten zu versehen.

Die Träger werden mit dem farbstoffhaltigen Polymeren beschichtet. Zur Vergrößerung der Oberfläche, die für die Beschichtung zur Verfügung steht, können die Träger vorher mit anderen porösen Beschichtungen versehen werden. Diese porösen Beschichtungen können beispielsweise Partikel aus Titandioxid, Siliziumdioxid oder anderen Materialien enthalten die geeignete optische Eigenschaften und eine hohe spezifische, offporige Oberfläche aufweisen.

Die Beschichtung der Träger kann auf unterschiedliche Weisen erfolgen. Geeignete Verfahren hierfür sind dem Fachmann bekannt. Für die Herstellung extrem dünner und gleichmäßiger Schichten ist z. B. die Langmuir-Blodgett-Technik besonders gut geeignet. Es können aber auch Adsorptionsschichten durch Eintauchen des Trägers in eine Lösung des farbstoffhaltigen Polymeren hergestellt werden. Weitere geeignete Verfahren sind die Tauch- und Fließbeschichtung, das Auflaminieren, das Aufrakeln und Druckverfahren, wobei hier insbesondere der Siebdruck und die Sprühbeschichtung zu nennen sind. Die Dicke der aufgetragenen Schicht des farbstoffhaltigen Polymeren liegt vorzugsweise zwischen 2 nm und 500 μ m, besonders bevorzugt im Bereich von 10 nm bis 20 μ m und insbesondere im Bereich von 20 nm bis 5 μ m.

Das erfindungsgemäße Sensorelement kann beispielsweise in einer Durchflußzelle mit einem definierten Volumenstrom ozonhaltiger Luft überströmt oder einfach der ozonhaltigen Luft ausgesetzt werden.

Die Farbstoffe im Sensorelement verändern in Gegenwart von Ozon ihre optischen Eigenschaften. Die Veränderung kann z. B. durch Bestimmung der optischen Absorption nachgewiesen werden. Wie hierbei zu verfahren ist, ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß das Sensorelement von Licht durchstrahlt wird, dessen Wellenlänge im Bereich der Farbstoffabsorption liegt.

Die Veränderung des Absorptionsverhaltens aufgrund der Ozoneinwirkung kann dann durch die Bestimmung der Intensitätsänderung des durchtretenden Lichtes gemessen werden.

Die Erfindung betrifft folglich auch ein Verfahren zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen unter Verwendung mindestens eines erfindungsgemäßen Sensorelementes, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Konzentration durch Veränderung der optischen Eigenschaften, vorzugsweise der Absorption, bestimmt.

Es ist aber auch möglich, die Veränderung der optischen Eigenschaften anhand von Reflexionsmessungen nachzuweisen. In diesem Fall wählt man für die Messung eine optische Anordnung, die eine Veränderung von Licht bestimmt, das an dem Sensorelement reflektiert wird. Besonders vorteilhaft ist es hierbei, wenn als Träger für die farbstoffhaltige Polymerschicht eine spiegelnde Platte z. B. aus Silizium verwendet wird, die mit einer Beschichtung aus Siliziumdioxid versehen ist. Die Dicke dieser Schicht ist so bemessen, daß für einen bestimmten Bereich des Einfallswinkels des auf die Schicht auftreffenden Lichtes eine Interferenzverstärkung auftritt. In einer solchen Anordnung verwendet man üblicherweise monochromatisches, linear polarisiertes Licht. Hierdurch ist eine besonders empfindliche Messung der Veränderung der optischen Eigenschaften durch den Ozoneinfluß gegeben. Wie eine solche Meßanordnung im Detail auszuführen ist, ist dem Fachmann

bekannt.

Weiterhin kann man die Änderung der optischen Eigenschaften anhand der Dämpfung evaneszenter Wellen von Lichtwellenleitern bestimmen. Hierbei wird das Sensorelement in Form eines planaren, eines streifenförmigen oder eines faserförmigen Lichtwellenleiters ausgeführt, bei dem der sonst üblicherweise vorhandene Wellenleitermantel ganz oder teilweise entfernt und durch das farbstoffhaltige Polymer ersetzt ist, so daß evaneszente Wellen aus dem Wellenleiterkern in den Bereich des Farbstoffes gelangen und dadurch abgeschwächt werden können. Wird nun in dem Wellenleiter Licht geleitet, dessen Wellenlänge im Bereich der Farbstoffabsorption liegt, wirkt sich eine Veränderung der Farbstoffeigenschaften als eine Veränderung der Wellenleiterdämpfung aus und läßt sich einfach und empfindlich nachweisen.

Auch die Detailausführung einer solchen Meßanordnung ist dem Fachmann prinzipiell bekannt, ebenso wie eine Anordnung, bei der zum Nachweis der Farbstoffveränderungen plasmonische Oberflächenwellen verwendet werden. In diesem Fall enthält das erfindungsgemäße Sensorelement üblicherweise eine dünne Metallschicht z. B. aus Gold oder Silber, die wiederum mit einer Schicht des farbstoffhaltigen Polymeren versehen ist. Unter definierten Bedingungen, die von der Detailausführung der Anordnung abhängen, können in der Metallschicht Oberflächenplasmonen angeregt werden, die sich beispielsweise dadurch auswirken, daß ein auf das Sensorelement auftreffender Lichtstrahl mit deutlich verminderter Intensität reflektiert wird, wobei ein Teil der Energie des auftreffenden Lichtstrahls eben zur Anregung der Oberflächenplasmonen genutzt wird. Die Bedingungen, unter denen dies der Fall ist, werden empfindlich durch die Farbstoffeigenschaften auf der Metallschicht beeinflusst und dienen als gut bestimmbares und empfindliches Maß für deren Veränderung.

Aus der Veränderung der optischen Eigenschaften des farbstoffhaltigen Polymeren, die durch fortlaufende oder beispielsweise durch zwei zeitlich aufeinanderfolgende Messungen bestimmt werden kann, erhält man ein Maß für die Ozonkonzentration der Luft, der das Sensorelement ausgesetzt war.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne jedoch dadurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines Sensorelementes werden 0,4 ml einer Lösung von 4-[N-(2-hydroxyethyl)-N-methylamino]-4'-nitrostilben in Cyclohexanon (8 mg/ml) mit 0,3 ml einer 4%igen Polyimidlösung in Cyclohexanon und mit 1,8 ml Cyclohexanon vermischt. Das Polyimid ist ein Polymerisationsprodukt aus 2,2-bis[3,4-dicarboxyphenyl]hexafluorpropandianhydrid und 2,3,5,6-tetramethylphenyldiamin Monomer (beschrieben in der EP-A-0 355 367). Mit dieser Lösung wird ein Rakelfilm auf einer Glasplatte 25 mm × 75 mm, 1 mm dick) mit einer Naßfilmdicke von etwa 10 µm hergestellt. Die beschichtete Glasplatte wird ca. 5 Minuten auf eine Heizplatte mit einer Temperatur von 70°C gelegt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels ergibt sich ein gleichmäßiger Farbstoff-Polyimid-Film. Im optischen Mikroskop sind keine Anzeichen von Auskristallisierung des Farbstoffes zu beobachten.

Beispiel 2

Eine Glasplatte (25 mm × 75 mm, 1 mm dick) wird analog Beispiel 1 beidseitig beschichtet und ca. 15 Minuten im Trockenschrank bei ca. 80°C getrocknet. Die Glasplatte wird anschließend in eine Meßkammer gebracht, die mit zwei gegenüberliegenden Fenstern zur Durchstrahlung mit Licht versehen ist und sich in einer optischen Meßanordnung zur Bestimmung des Absorptionsspektrums befindet. Die Kammer wird mit ozonversetzter Luft durchströmt. Das Versetzen der Luft mit Ozon geschieht durch Bestrahlung der Luft mit einer Niederdruck-Quecksilberdampflampe, bevor die Luft in die Meßkammer eintritt. Die Ozonkonzentration in der Meßkammer wird mit einem Ozonanalysator der Firma Horiba bestimmt und beträgt 0,7 ppm. Nach Beginn der Ozoneinwirkung auf das Sensorelement in der Meßkammer nimmt die Farbstoffabsorption deutlich ab. Bei einer Wellenlänge von 470 nm beträgt die Anfangsrate für die Abnahme ca. 0,6% pro Minute.

Beispiel 3

Synthese von

Poly-[(bernsteinsäure-4-[2-(methyl-4-[2-(4-nitrophenyl)-vinyl]phenyl)-amino]-ethyl]-ester)-(1-oktadecen)]

In einem 200 ml Rundkolben werden 2,98 g von 4-[N-(2-hydroxyethyl)-N-methylamino]-4'-nitrostilben in 30 ml trockenem THF gelöst. 1,064 g Kalium-t-butyolat werden in 20 ml trockenem THF suspendiert und unter Rühren zu der Lösung des Stilbens getropft. Die Mischung wird nach 5 Minuten zähflüssig und ein Niederschlag beginnt auszufallen. Es wird 30 Minuten bei 22°C gerührt, dann wird eine Lösung aus 3,5 g Poly-(Maleinsäureanhydrid-1-oktadecen) in 30 ml trockenem THF tropfenweise hinzugefügt. Der Kolben wird mit einem Trockenrohr versehen und die Reaktionsmischung wird bei 22°C 18 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann für 6 Stunden am Rückfluß erhitzt und danach auf 22°C abgekühlt. Die dunkelrote Lösung wird tropfenweise unter Rühren in eine Lösung aus 800 ml Methanol und 2 ml 37%iger HCl eingetragen. Das polymere Produkt scheidet sich als rotes Öl ab. Das Produkt wird in Diethylether aufgenommen und in 800 ml Methanol eingetragen. Die entstandene Suspension wird zentrifugiert. 3,31 g Produkt werden erhalten. Der Gehalt an Chromophor wird durch UV/VIS-Messungen bestimmt und beträgt 18 Gew.-%.

Das hergestellte Polymer wird in Cyclohexanon gelöst, wobei die Konzentration 72 mg/ml beträgt. Die Lösung wird bei einer Geschwindigkeit von 100 Umdrehungen pro Minute auf gereinigte Glassubstrate (Mikroskop-Objektträger) mit einer Größe von 37,5 mm × 25 mm aufgeschleudert. Anschließend werden die Filme durch Erhitzen auf einer Heizplatte bei ca. 100°C von Lösungsmittelresten befreit.

Ein so beschichteter Träger wird in der Probekammer eines Spektralphotometers (Perkin-Elmer Lambda 9) im Meßstrahl montiert. Im Referenzstrahl wird ein unbeschichteter Träger montiert. Die Meßkammer wird mit Ozon-angereicherter Luft durchspült, mit einer geschätzten Konzentration von ca. 2 ppm. Das Absorptionsspektrum der Polymerfilme wird vor der Aussetzung an Ozon sowie wiederholt während der Aussetzung an Ozon gemessen. Innerhalb von Minuten kann eine deutliche Abnahme der Absorbanz der Polymeren unter Einfluß von Ozon festgestellt werden. Die Ab-

sorptionsspektren sind in Fig. 1 dargestellt. Während der Messung wird die Kammer belüftet und der Ozonfluß unterbrochen. Ohne Einfluß von Ozon kann keine Abnahme der Absorption durch Bestrahlung mit Licht beobachtet werden. Ebenso kann keine Änderung der Geschwindigkeit des Abbaus beobachtet werden, wenn die Probe dem Ozon unter Bestrahlung oder im Dunkeln ausgesetzt wird.

Beispiel 4

Ein nach Beispiel 3 bei 1000 Umdrehungen pro Minute beschichteter Träger wird im Meßstrahl der Probenkammer des Spektralphotometers montiert. Die Absorbanz bei dem Absorptionsmaximum des Chromophors bei 433 nm wird ständig unter Einfluß von Ozon bei einer Konzentration von durchschnittlich 75 ppb gemessen. Die Abnahme der Absorbanz bei 433 nm ist in Fig. 2 dargestellt. Innerhalb von weniger als 2 Minuten kann eine Abnahme der Absorption deutlich nachgewiesen werden.

Beispiel 5

5 mg 2-[7-(2-[4-[(2-Hydroxyethyl)-methylamino]-phenyl]-vinyl)-4,4-dimethyl-4,4a,5,6-tetrahydro-3H-naphthalen-2-ylidene]malonitril (Herstellung offenbart in: I. Cabrera, O. Althoff, H.T. Man, H.N. Yoon, Adv. Mater. 1994, 6, 43) und 95 mg PMMA werden in 2 ml Cyclohexanon gelöst. Die Lösung wird bei einer Geschwindigkeit von 100 Umdrehungen pro Minute auf gereinigte Glassubstrate (Mikroskop-Objekträger) mit einer Größe von 37,5 mm × 25 mm aufgeschleudert. Anschließend werden die Filme durch Erhitzen auf einer Heizplatte bei ca. 100°C von Lösungsmittelresten befreit.

Ein beschichteter Träger wird im Meßstrahl der Probenkammer des Spektralphotometers montiert. Die Absorbanz beim Absorptionsmaximum des Chromophors bei 536 nm wird ständig unter Einfluß von Ozon bei einer Konzentration von durchschnittlich 800 ppb gemessen.

Die Abnahme der Absorbanz bei 536 nm ist in Fig. 3 dargestellt. Innerhalb von weniger als 2 Minuten kann eine Abnahme der Absorption deutlich nachgewiesen werden.

Beispiel 6

Es werden 0,5 ml SY409® (als 75%-Lösung in Xylol) und 0,2 ml SY430® (als 25%-Lösung in Xylol) mit 0,4 ml einer Lösung von 4-[N-(2-hydroxyethyl)-N-methylamino]-4'-nitrostilben in Chloroform (8,4 mg/ml) vermischt.

SY409® und SY430® sind zwei verschiedene Phenylmethylsilikonharze der Firma Wacker, die als Polymere verwendet werden. Mit diesem Gemisch wird ein Rakelfilm auf einer Glasplatte (25 mm × 75 mm, 1 mm dick) mit einer Naßfilmdicke von ca. 10 µm hergestellt. Die beschichtete Glasplatte wird für 5 Minuten auf eine Heizplatte mit einer Temperatur von 70°C gelegt. Hier-
nach erhält man auf der Glasplatte einen gleichmäßigen Farbstoff-Polymerfilm.

Die Glasplatte wird in eine Meßkammer ähnlich wie in Beispiel 2 gebracht, mit dem Unterschied, daß die Lichttransmission bei einer Wellenlänge von 450 nm kontinuierlich von einem Kompensationsschreiber registriert werden kann. Für einige Minuten wird die Meßkammer mit ozonfreier Luft gespült. Im Anschluß wird

die Meßkammer für ca. 55 Minuten mit Ozon-versetzter Luft (Ozonkonzentration zwischen 0,6 ppm und 0,7 ppm) gespült. Hiernach wird die Kammer für ca. 35 Minuten mit ozonfreier Luft gespült und anschließend wiederum für ca. 25 Minuten mit Ozon-versetzter Luft (Ozonkonzentration 0,7 ppm) gespült. Fig. 4 zeigt als Schreiberdiagramm den zeitlichen Verlauf der Lichttransmission und die Ozonkonzentration in der Meßkammer. Man kann deutlich die Abnahme der Absorption (Absorption (in %) = 100 - Transmission) zu Zeiten der Ozoneinwirkung erkennen. Ebenso erkennt man, daß die Absorption sich nicht ändert, wenn die Meßkammer mit ozonfreier Luft gespült wird.

Beispiel 7

Es werden 1 ml SY409® (als 75%-Lösung in Xylol) und 0,5 ml SY430® (als 25 %-Lösung in Xylol) mit 2 ml Xylol und mit 0,5 ml einer Lösung von 4-[N-(2-hydroxyethyl)-N-methylamino]-4'-nitrostilben in Chloroform (8 mg/ml) vermischt. Mit diesem Gemisch wird ein Rakelfilm auf zwei Glasplatten (25 mm × 75 mm, 1 mm dick) mit einer Naßfilmdicke von ca. 10 µm hergestellt. Die beschichteten Glasplatten werden zum Trocknen 5 Minuten auf eine Heizplatte mit einer Temperatur von 70°C gelegt. Anschließend werden die Glasplatten in der Meßkammer gemäß Beispiel 6 nacheinander Messungen unterzogen, bei denen die Meßkammer mit Ozon-versetzter Luft von jeweils unterschiedlicher Konzentration durchspült wird. Die mittleren Ozonkonzentrationen betragen im ersten Fall 0,17 ppm und im zweiten Fall 0,26 ppm. Aufgrund der Ozoneinwirkungen mit unterschiedlicher Konzentration ergeben sich unterschiedliche Anfangsraten für die Abnahme der Farbstoffabsorption (gemessen bei 450 nm). Im ersten Fall beträgt die Anfangsrate 0,23% pro Minute und im zweiten Fall 0,32% pro Minute jeweils bezogen auf die Lichtintensität I_0 vor der Glasplatte ohne Absorption.

Beispiel 8

Es werden 0,5 ml eines UV-vernetzbares Silikons (P52061 der Firma ABCR, Stuttgart) mit 0,3 ml Diocetylphthalat, 1 ml Chloroform und 0,3 ml einer Lösung von 4-[N-(2-hydroxyethyl)-N-methylamino]-4'-nitrostilben in Cyclohexanon (25 mg/ml) vermischt. Mit dieser Lösung wird ein Rakelfilm auf einer Glasplatte (25 mm × 75 mm, 1 mm dick) mit einer Naßfilmdicke von etwa 10 µm hergestellt. Die beschichtete Glasplatte wird 1 Minute auf eine Heizplatte mit einer Temperatur von ca. 90°C gelegt. Anschließend wird die beschichtete Glasplatte zur Vernetzung der Schicht 30 Sekunden mit UV-Licht einer Quecksilbermitteldrucklampe bestrahlt. Während der Bestrahlung wird die Glasplatte mit gasförmigem Stickstoff umspült, um Luftsauerstoff fernzuhalten. Es ergibt sich ein gleichmäßiger Film auf der Glasplatte, der keine Anzeichen von Auskristallisation des Farbstoffes aufweist.

Die Glasplatte wird in eine Meßkammer wie in Beispiel 6 gebracht. Die Transmission bei einer Wellenlänge von 450 nm wird kontinuierlich von einem Kompensationsschreiber registriert. Für einige Minuten wird die Meßkammer mit ozonfreier Luft gespült. Im Anschluß wird die Meßkammer mehrere Male mit Ozon-versetzter Luft mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen zwischen 0,1 ppm und 0,5 ppm gespült. Dazwischen wird jeweils mit ozonfreier Luft gespült. Fig. 5 zeigt als Schreiberdiagramm den zeitlichen Verlauf der Farb-

stoffabsorption (Absorption (in %) = 100 - Transmission) und die Ozonkonzentration in der Meßkammer. Man kann deutlich die Abnahme der Absorption zu Zeiten der Ozoneinwirkung erkennen. Die Steilheit der Abnahme hängt dabei von der jeweiligen Ozonkonzentration ab. Ebenso erkennt man, daß die Absorption sich nicht ändert, wenn die Meßkammer mit ozonfreier Luft gespült wird.

Patentansprüche

10

1. Sensorelement zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mindestens einen Farbstoff enthält, der konjugierte Doppelbindungen aufweist und der in einer Polymerschicht enthalten ist, die mindestens ein Polymer aufweist. 15
2. Sensorelement gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine der konjugierten Doppelbindungen olefinisch ist. 20
3. Sensorelement gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff Stilben oder ein Stilben-Derivat ist.
4. Sensorelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in fester Form vorliegt. 25
5. Sensorelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff kovalent an mindestens ein Polymer der Polymerschicht gebunden ist. 30
6. Sensorelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoff in der Polymerschicht gelöst oder dispergiert ist.
7. Sensorelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerschicht auf einem Träger aus mindestens einem Trägermaterial angeordnet ist. 35
8. Verwendung eines Sensorelements gemäß einem der vorliegenden Ansprüche in einem Sensor.
9. Sensor zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ein Sensorelement gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält. 40
10. Verfahren zur Bestimmung von Ozonkonzentrationen unter Verwendung mindestens eines Sensorelements gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration durch Veränderung der optischen Eigenschaften bestimmt. 45
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration durch Veränderung der Absorption bestimmt. 50

Hierzu 5 Seite(n) Zeichnungen

55

60

65

- Leerseite -

Fig. 1

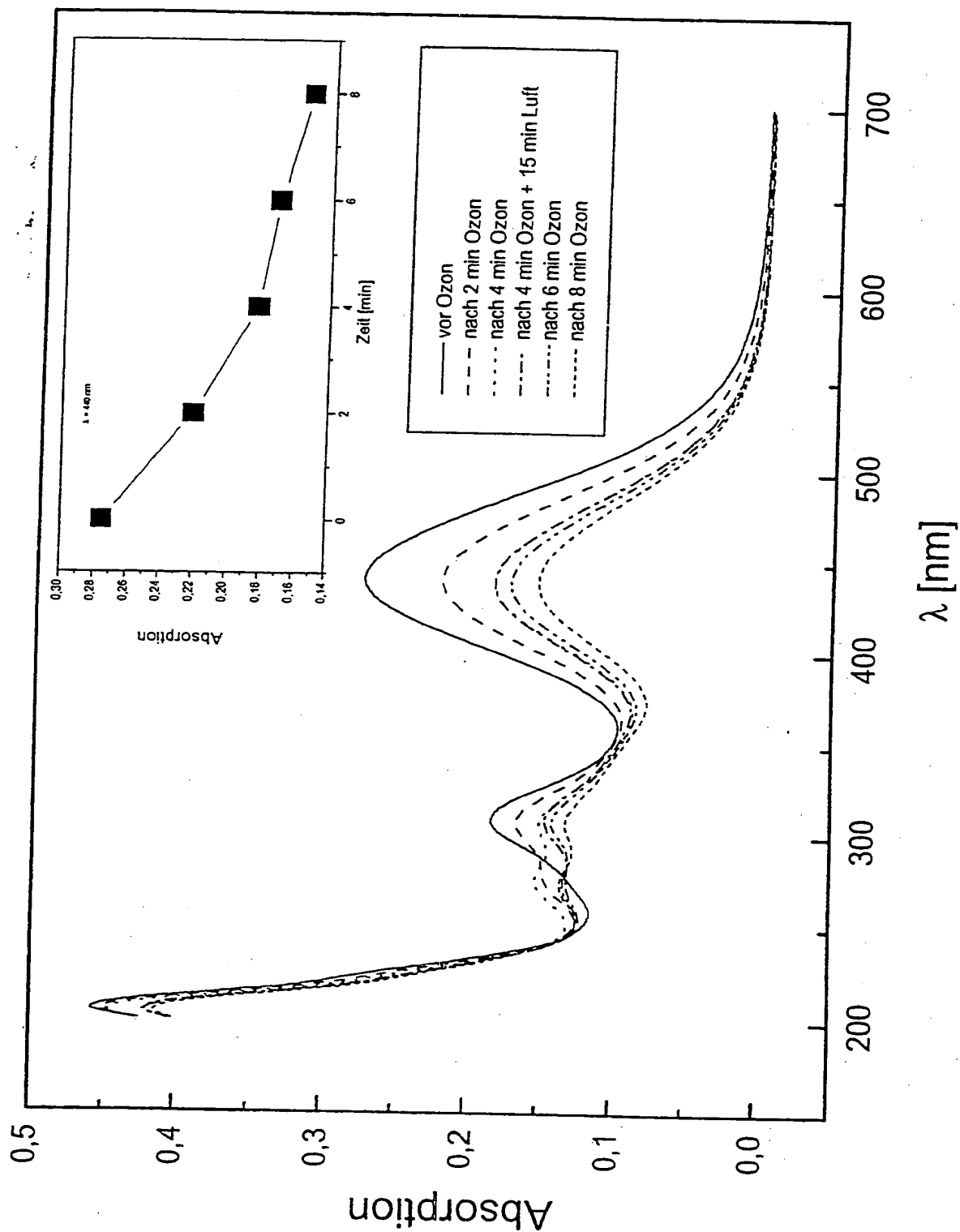


Fig. 2

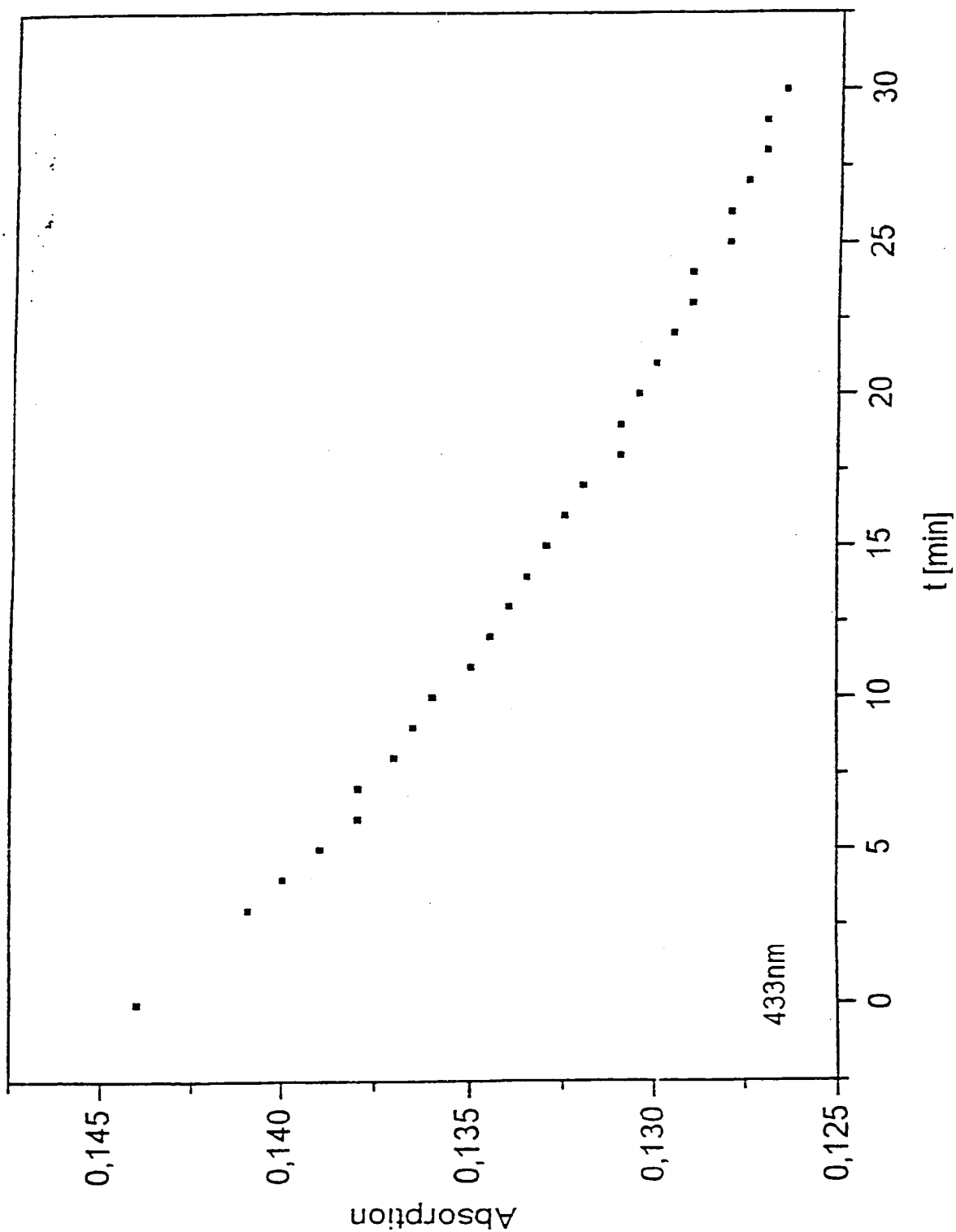


fig. 3

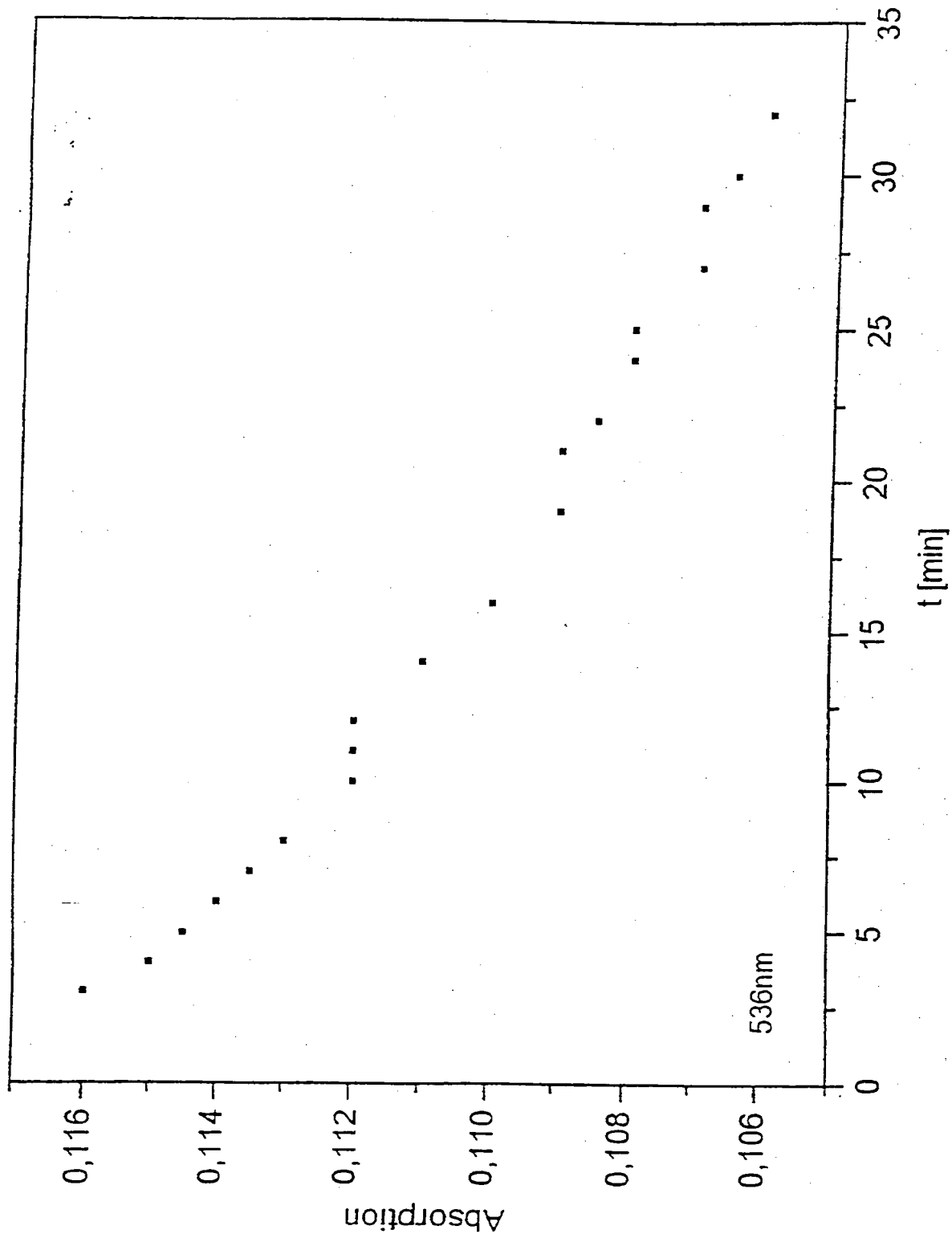


Fig. 4: TRANSMISSION (BEI 450nm) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER OZONEINWIRKUNG

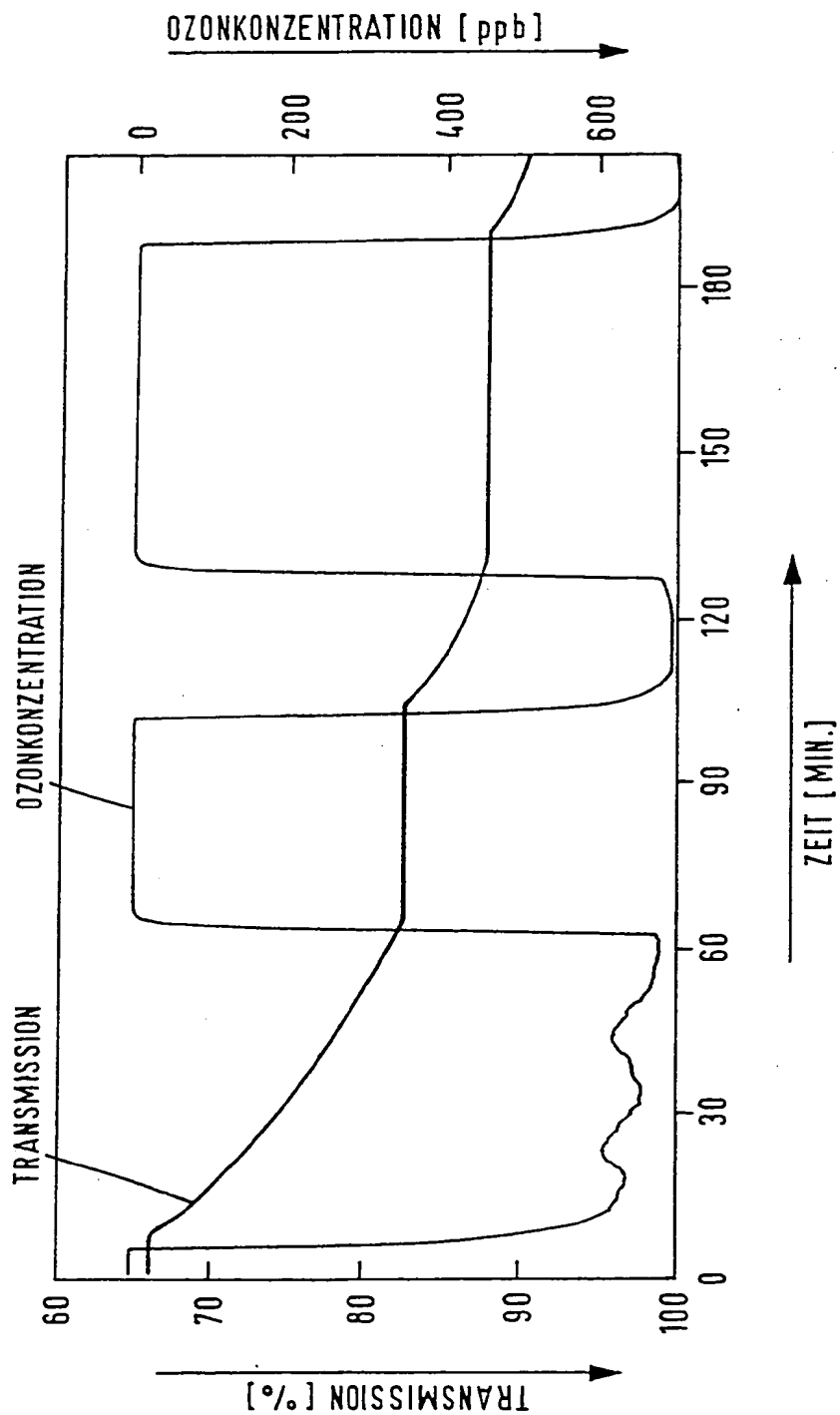


Fig. 5: TRANSMISSION (BEI 450 nm) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER OZONEINWIRKUNG

